

文章编号: 1001-1501(2001)05-0045-05

海洋钢结构物腐蚀防护的研究

李碧英, 周 美

(大连理工大学, 大连 116023)

摘 要: 对海洋钢结构物的腐蚀环境、腐蚀类型以及相应的腐蚀防护做了综述性的描述, 并对海洋钢结构物在阴极保护设计过程中所存在的问题进行了分析, 最后提出了海洋钢结构物阴极保护工程设计中有关参考意义的意见和建议, 有助于阴极保护工程设计的优化。

关键词: 海洋钢结构物; 腐蚀; 阴极保护

中图分类号: O342

文献标识码: A

1 前言

随着经济建设的飞速发展和科学技术水平的逐渐提高, 我国的海洋开发事业有了突飞猛进的发展, 海洋构筑物也越来越多。例如: 海上固定钻井平台和辅助平台、海底油气输送管线、栈桥、码头和船舶等, 这些设施大都是由金属材料, 特别是由钢铁建造而成。因此, 研究钢铁在海洋环境中的腐蚀规律及控制腐蚀的方法, 对延长海洋钢铁设施的使用寿命, 保证海上钢铁结构物的正常运行和安全使用以及促进海洋经济的发展, 具有十分重要的意义。

2 海洋腐蚀环境

海洋结构物在海洋环境中, 腐蚀环境可分为五类, 各类的环境条件及腐蚀行为见表 1。

表 1 海洋腐蚀环境及腐蚀行为

腐蚀环境	环境条件	腐蚀行为
海洋大气区	由风带来的细小海盐颗粒, 影响腐蚀性的因素是距离海面的高度、风速、风向、降露周期、雨量、太阳照射、尘埃、季节和污染等	阴面可能比阳面损坏得更快。
浪花飞溅区	潮湿供氧充分的表面, 无海生物污损。	许多像钢这样的金属在此区的侵蚀最严重, 保护层比在其它区域更易损坏。
潮差区	通潮水涨落而干湿交替, 通常有充足的氧气。	位于潮差区的材料可充当阳极(充分充气), 并可因处于潮差区以下的材料的腐蚀而得到一定程度的保护。
海水全浸区	岸边的浅海海水通常力氧所饱和, 污染、沉积物、海生物污损、海水流速等都可能起重要作用。深海区的氧含量往往比表层低得多。	在浅海腐蚀可能比海洋大气中更迅速, 可采用保护涂层和阴极保护来控制腐蚀。在深海中的腐蚀较轻。
海底泥土区	往往存在硫酸盐还原菌等细菌, 海底沉积物的来源、特征和性状不同。	海底沉积物通常是腐蚀性的。有可能形成沉积物间微电池腐蚀电流。

3 腐蚀类型

在海洋环境中的金属构件, 腐蚀类型主要有均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、冲击腐蚀、空泡腐蚀、电偶腐

收稿日期: 2001-08-30

作者简介: 李碧英(1974-), 女, 硕士生。

蚀、腐蚀疲劳等,这些腐蚀类型往往与结构设计或冶金因素有关。

均匀腐蚀:均匀腐蚀是指在金属表面几乎以相同的速度所进行的腐蚀,这与在金属表面上所产生的任意形成的全面腐蚀不同。均匀腐蚀一般发生在阳极区和阴极区难以区分的地方。

点蚀:金属表面局部区域内出现的腐蚀称为点蚀,表面的其余部分则往往无任何明显的腐蚀。暴露在海洋大气中的金属上的点蚀,可能是由分散的盐粒或大气污染物引起的,表面状态或冶金因素,如夹杂物、保护膜破裂、偏析和表面缺陷,也能引起点蚀。

缝隙腐蚀:缝隙腐蚀通常在海水全浸区或者在浪花飞溅区最严重。一般靠氧来维持钝态的材料,在海水里都有对缝隙腐蚀敏感的倾向。不锈钢和某些铝合金对缝隙腐蚀较敏感。

冲击腐蚀:许多金属如铜和钢对海水的流速很敏感,当速度超过某一临界点时,便会发生快速的侵蚀。在湍流情况下,常有空气泡卷入海水中,夹带气泡的高速流动海水冲击金属表面时,保护膜被破坏,金属受到局部腐蚀。

空泡腐蚀:低于海水温度下的海水蒸汽压,海水就会沸腾,形成蒸汽泡,当海水向下流到某处时汽泡又会重新破裂。这些蒸汽泡的破裂而造成的反复冲击,促成金属表面的局部压缩破坏。金属碎片脱落后,新的活化金属便暴露在腐蚀性的介质中,因此,海水中的空泡腐蚀造成的金属损坏通常使金属既受机械损伤,又受腐蚀损坏。该类腐蚀多呈蜂窝状形式。

电偶腐蚀:海水是一种强电解质,两种不同金属相连接并暴露在海洋环境中时,通常会产生严重的电偶腐蚀。

腐蚀疲劳:同时经受环境腐蚀和疲劳的综合效应称为腐蚀疲劳。金属结构受到环境腐蚀和循环载荷的同时作用所引起的损伤,往往比它们分别单独作用所引起的损伤相加要严重得多。

2 海洋钢结构物腐蚀防护

海洋钢结构物中,船舶防腐蚀有其自身的特点,下文将分别讨论船舶和其它海洋钢结构物的防腐蚀。

4.1 船舶的腐蚀防护

船舶防腐蚀一般采用涂层和阴极保护相结合的方法。在阴极保护用得恰当时,大部分船壳的电位不会低于 $-0.8 \sim -0.9\text{V}$,在这种情况下,可采用煤焦油沥青及沥青类作为涂料。而在外加电流阴极保护或用镁合金牺牲阳极的情况下,电位低于 -0.9V ,这时最好选用环氧树脂、氯化橡胶、乙烯树脂等作为涂料。

在应用外加电流阴极保护时,阳极附近的船壳会达到相当负的电位,一般的涂料是不耐用的,因此,往往在阳极周围装设阳极屏,以改善电流的分布,使阳极附近的电位不致太负。

船舶防腐蚀分为船体外部的保护和船体内部的保护。

4.1.1 船体外部的保护

船体外部包括船壳外表面水下部分、推进器和舵等,阴极保护可以防止腐蚀,并且还可降低船壳表面的粗糙度,从而减少表面阻力和节省燃料消耗。

不论是牺牲阳极系统,还是外加电流系统,都可用于船体外部的阴极保护。

在牺牲阳极系统中,阳极材料主要是锌合金,其次是铝合金,镁合金用得最少。牺牲阳极通常是用焊接方法固定在船体外部,有25%的牺牲阳极用于保护船的艉部,其余的阳极用于保护船的舳部和艏部。

在船艉部布置牺牲阳极时,要注意不使牺牲阳极产生的涡流线传到螺旋桨上。如果螺旋桨的半径为 r ,则在 $(0.4 \sim 1.1)r$ 距离内禁止安装任何牺牲阳极。在舵上安装阳极时,所用阳极有专门的形状。阳极布置在舵的两面,与螺旋桨同一高度,或者装在舵的上部及下部。

在船中部及头部的牺牲阳极要均匀布置,间隔不大于 $6 \sim 8\text{m}$,焊在龙骨附近的船壳上。

外加电流系统,在任何时候都可提供保护所需的电流,而且可以采用电位自动控制装置,不会出现采用牺牲阳极时在末期电位不够负的情况。对于船舶来说,150m的长度是一个界限,超过这个长度,用牺牲阳极保护显得不太适宜,因为阳极数量多,安装工作量大。

4.2.2 船体内部的保护

船体内部包括压载舱、装载舱、燃料槽及水槽等,通常应用牺牲阳极系统来保护。由于有着火危险,船体内部的保护不能用外加电流系统。

根据装载物料的不同,舱和槽可分为四类:

- ① 槽:用于装干货或装压载水;
- ② 压载舱:装满水或空舱;
- ③ 交替用槽:装不洁净产品(原油)或压载水;
- ④ 交替用槽:装洁净产品(石油加工产品)或压载水。

镁阳极只能用于①和②类舱槽。铝阳极可用于所有的舱槽,但用于③和④类时,铝阳极下落时的能量不能超过275J,即质量为10kg的铝阳极安装高度离槽底不超过2.8m,否则下落到槽底有发生火花的危险。锌阳极的应用最安全,不受限制。

应该注意到,所有舱或槽只有在装压载水(通常为海水)时,牺牲阳极才起保护作用,当原油中有水时,下面与水接触的牺牲阳极才能发生作用。所以牺牲阳极的工作时间仅为航行时间的一部分,例如:①和②类槽,为航行时间的10%左右;③和④类槽,为25%左右,这一时间依实际情况的变化而变化。

所需的保护电流密度,装干货无涂层的舱约 $129\text{mA}/\text{m}^2$;①、②和③类舱以及船艏和船艉的压载舱,无涂层时约 $108\text{mA}/\text{m}^2$;③和④类双底舱,约为 $86\text{mA}/\text{m}^2$;内部涂层质量优良的槽,约为 $5.5\text{mA}/\text{m}^2$ 。

牺牲阳极的截面有方形、半圆形、圆形,大部分牺牲阳极安装在舱或槽的底部。

与船体外部保护不同,在船体内部保护时,牺牲阳极表面会被腐蚀产物及油性物质覆盖,但在压载海水中不影响阳极的电流的输出。

4.2 其它海洋钢结构物的腐蚀防护

相对船舶来说,其它海洋钢结构物的防腐蚀稍微容易一些。海洋钢结构物的防腐蚀也是采取涂层和阴极保护相结合的方法。不同的是,海洋钢结构物的腐蚀还包括海底泥土区,海底泥土区含盐度高,电阻率低,海底泥浆是一种良好的电解质,对金属的腐蚀性要比陆地土壤高。海洋钢结构物的腐蚀防护应注意以下问题:

- ① 海上结构物的焊接必须严格遵循规范,以免发生缝隙腐蚀。
- ② 水下部分可实施阴极保护,但飞溅区的金属处于干湿交替状态,阴极保护无效。为了防止腐蚀,应尽可能减少竖向和交叉的撑条体系,通过减少飞溅区中钢质构件的密集度来尽量减少腐蚀的蔓延。
- ③ 避免采用横梁,它不便进行喷砂处理和涂敷;封闭部分应密封,以防海水及其它外界介质渗入。
- ④ 避免出现漏焊,焊缝应该是连续的,未焊接部位应当用捻缝膏封堵。
- ⑤ 飞溅区应避免采用横向撑条,撑条应位于落潮时的平均水线下,或者在其上方1.8m以上,这样可使飞溅区的钢结构总表面积最小,因为飞溅区易遭受严重腐蚀而又不能进行喷砂处理和涂敷。
- ⑥ 处于水线下1.2m至水线上1.8m范围的结构部分,采取特别防腐设施,通常采用增加钢厚度、涂有机覆盖层和混凝土覆盖层的方法进行防腐。
- ⑦ 水线以上结构部分进行喷砂处理,并用耐盐水介质的涂料进行涂敷。
- ⑧ 对所有水下的金属表面实行阴极保护,水下结构设计能承受海浪、漂浮碎片和船体等带来的机械损坏。对水线到泥线范围内的所有金属表面施加 $50\text{mA}/\text{m}^2$ 的电流,而对泥线以下的所有管桩施加 $30\text{mA}/\text{m}^2$ 的电流。
- ⑨ 为外加电流阴极保护系统安装导线,以便于寻找,且易于与阴极棒导线相连,这样将有可能检查每个阴极的电流输出,以及由机械损坏造成的电流短路。

5 海洋钢结构物腐蚀防护设计中的问题

5.1 问题

海洋钢结构物的防腐蚀主要靠涂层和阴极保护相结合来进行。随着计算机在防腐科学领域的推广应用,人们对各结构物进行防腐蚀工程设计,不再只是凭经验,而是通过建立数学模型,借助计算机来进行。

目前已有的关于海洋结构物防腐蚀阴极保护设计的文章,如文献[4~6]通过建立数学模型,运用数值计算方法来对计算域进行离散,形成代数方程组,求出整个求解域的数值解。人们在求解过程中,数学模型建立后,腐蚀极化曲线始终是一个很重要的边界条件,极化曲线与实际情况相符合的程度,在很大程度上影响着计算的可靠性及与实际的相符性,而某些极化曲线的获得却存在着时间和空间上的难度;另外,阴极保护设计过程中,模型的建立也相当重要,模型建立正确与否,也影响着计算的可靠性。

通常,阳极极化可能是由电阻极化(如阳极表面形成绝缘膜等)或活化极化(符合塔菲尔方程,极化电位与电流密度的对数成正比)而形成。而阴极极化却更为复杂,例如,钙垢层的生成,涂层缺陷下金属表面的极化除了电阻极化、活化极化外,还可能要考虑浓差极化。在极化保护体系中,极化行为随时间及表面不同位置而变化,给极化曲线的测量带来了极大的困难。

海洋中某些钢铁结构物结构复杂,由于屏蔽作用,绝大多数电流直接流向比较容易达到的表面,而孔洞、裂缝内部及边角顶尖处可获得的电流密度很小。这给阴极保护工程设计带来了一定的难度。

5.2 问题解决的办及建议

5.2.1 极化曲线问题

随着时间的变化,海洋钢结构物上钙垢层的形成、涂层剥落等因素,将导致极化曲线随时间而变化。因此,对于海洋钢结构物腐蚀极化曲线的获得问题,可建立腐蚀数据库,将测得的各种材料及各阶段的腐蚀数据进行归类,如:某海洋平台的阴极保护设计使用年限为20年,可每隔2年或5年对平台在各种状态下的腐蚀极化曲线进行实测,得到一系列腐蚀数据。这样,在对海洋结构物进行阴极保护设计的过程中,可使用不同时期、各种状态下的腐蚀极化曲线进行模拟计算,最后得出各种情况下所需阳极的数量(或外加电流)及阳极(或外加电极)的最佳布置,避免实际工程设计中主要凭经验留一定的裕度来解决这些问题,既能有效地保护钢铁结构,又能在一定程度上节约资金、避免不必要的浪费。

影响极化曲线的因素主要是:氧或氢达到金属表面的速度及其聚集在金属表面的浓度、因此,任何影响氧或氢到达金属表面的因素都会直接影响到极化曲线。例如海水流速、海水温度、盐度、PH值、海洋生物等。若极化曲线用函数 F 来表示,则 $F=f(\text{海水流速、温度、盐度、PH})$,形成极化曲线数据库时同时也应考虑到这些因素。极化曲线数据库可以是如表2所示的格式。

表2 极化曲线数据库示意

影响因素 极化 曲线 时段		流速(m/s)				温度(℃)			盐度	PH	海洋 生物
		3	5	8	10	7	10	15			
5年											
10年											
15年											
20年											

5.2.2 屏蔽问题

对于阴极保护中的屏蔽现象,工程设计中常采用对构件连接的边角处焊接圆形钢件,以减少边角区的面积来解决,而对孔洞的屏蔽问题,还主要靠经验来进行阴极保护设计。

对于该问题的解决,可通过对某保护状态下可能产生屏蔽作用的位置进行实测,测出其电力线的分布情况,从而对该状态下用以计算的数学模型进行修正,如此反复,以使所建立的数学模型更合理化,从而可解决一批诸如屏蔽的问题,达到工程设计的最优化。

屏蔽现象数学模型的优化过程见图。

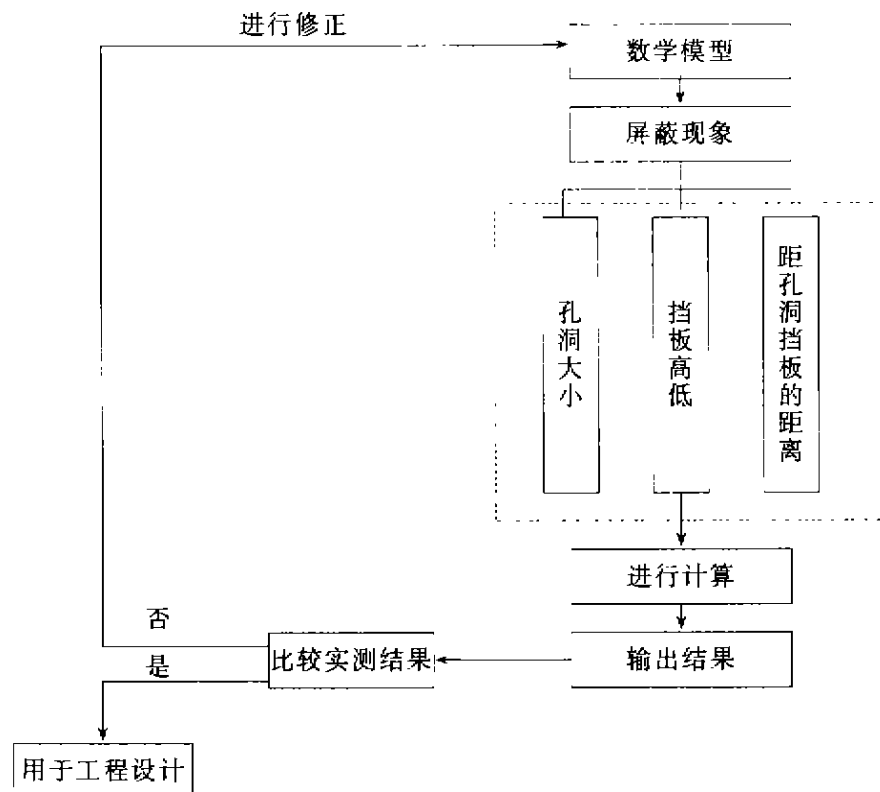


图 屏蔽现象数学模型优化过程

参考文献

- [1] 侯保荣等. 海洋腐蚀环境理论及其应用[M]. 科学出版社.
- [2] 火中时. 腐蚀与防护全书—电化学保护[M]. 化学工业出版社.
- [3] [美]A. G. 奥斯特罗夫等. 腐蚀控制手册[M].
- [4] Yi Huang, Mistumasa Iwata, Zai-lu Jin. Numerical Analysis of Electropotential under Cathodic Protection[J]. the Society of Naval Architects of Japan, 1990, (51).
- [5] IWATA M, NAGAI K. Numerical Analysis of Potential Distribution in Structure under Cathodic Protection[J]. Transactions of the West-Japan Society of Naval Architects, 1987, (73).
- [6] H. P. E. Helle. The Electrochemical Potential Distribution around Ships. [J]. The Royal Institution of Naval Architects, 1980; 253-263.
- [7] 翁永基. 阴极保护设计中的模型研究及其应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(2).

A Study on the Corrosion Protection for Maring Steel Structures

LI Bi—ying ZHOU Mei

(Dalim University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: The corrosion and protection of the marine structures are analyzed, the environment of corrosion, the types of corrosion and the protection of corrosion are described, the problems in the course of cathodic protection and some ideals and suggestions about cathodic protection are presented.

Key words: marine steel structure; corrosion; cathodic protection